



# **Technical Language Service**

Translations From And Into Any Language

## **JAPANESE / ENGLISH TRANSLATION OF**

**Source: Japanese Patent Application JP 11 – 317333 A**

**Title of the Invention: Carbon Material for Electric Double-Layer Capacitor, Method for Producing Carbon Material for Electric Double-Layer Capacitor, Electric Double-Layer Capacitor, and Method for Producing Electric Double-Layer Capacitor**

**Your Ref #: 20060252**

**For: W.L. Gore & Associates, Inc.**

(19) Japanese Patent Office (JP)

(11) Unexamined Patent Application No:

**Kokai 11-317333**

**(12) Unexamined Patent Gazette (A)**

(43) Date of Publication: November 16, 1999

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	Class. Symbols	FI	Subject Codes (Reference)
H 01 G 9/058		H 01 G 9/00	301 A
C 01 B 31/02	101	C 01 B 31/02	101 B
31/10		31/10	

Request for Examination: Not yet submitted      Number of Claims: 14      Total of 8 pages [in original]

(21) Application No.: 11-47700

(71) Applicant: 000004271

JEOL Ltd.

1-2, Musashino 3 chome, Akishima-shi, Tokyo-to

(22) Date of Filing: February 25, 1999

(31) Priority Claim No. 10-50862

(71) Applicant: 393013560

Okamura Laboratory, Inc.

(32) Priority Claim Date: March 3, 1998

19-6, Minami-Ota 2 chome, Minami-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken

(33) Priority Claim Country: Japan (JP)

(72) Inventor: Makoto Takeuchi

c/o JEOL Ltd., 1-2, Musashino 3 chome, Akishima-shi, Tokyo-to

(72) Inventor: Michio Okamura

2-19-6, Minami-Ota, Minami-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken

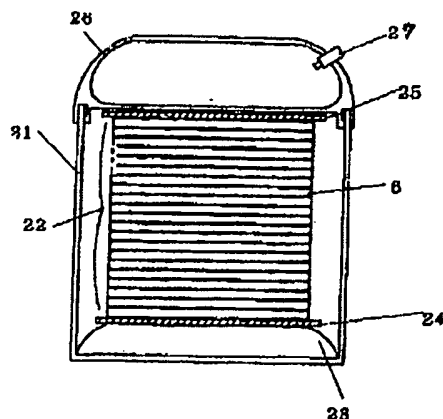
**(54) [Title of the Invention] Carbon Material for Electric Double-Layer Capacitor, Method for Producing Carbon Material for Electric Double-Layer Capacitor, Electric Double-Layer Capacitor, and Method for Producing Electric Double-Layer Capacitor**

**(57) [Summary]**

**[Object]** To provide a carbon material for an electric double-layer capacitor with which high electrostatic capacitance is obtained.

**[Means of Achievement]** An electric double-layer capacitor having high electrostatic capacitance is obtained by forming polarizing electrodes using a carbon material for an electric double-layer capacitor comprising graphite-like microcrystalline carbon produced by activation

of a carbon material wherein the interlayer distance of the microcrystalline carbon is 0.365 nm to 0.385 nm.



#### **[Claims]**

**[Claim 1]** A carbon material for an electric double-layer capacitor comprising graphite-like microcrystalline carbon produced by activating a carbon material, said carbon material for an electric double-layer capacitor characterized in that the interlayer distance of the microcrystalline carbon is 0.365 nm to 0.385 nm.

**[Claim 2]** A method for producing a carbon material for an electric double-layer capacitor, characterized in that a starting material is carbonized, a heat treatment step for promoting the growth of graphite-like microcrystalline carbon [is performed], the carbonaceous material obtained in the heat treatment step is subjected to an alkali activation treatment, and a carbon material wherein the interlayer distance of the microcrystalline carbon is 0.365 to 0.385 nm is obtained.

**[Claim 3]** A method for producing a carbon material for an electric double-layer capacitor, characterized in that a carbon material having graphite-like microcrystalline carbon and an interlayer distance of 0.365 nm to 0.385 nm is obtained by subjecting a carbon material to steam activation.

**[Claim 4]** An electric double-layer capacitor wherein polarizing electrodes are immersed in an organic electrolyte, said electric double-layer capacitor characterized in that the polarizing electrodes are formed from a carbon material comprising graphite-like microcrystalline carbon produced by activation of a carbon material wherein the interlayer distance of the microcrystalline carbon is 0.365 nm to 0.385 nm.

**[Claim 5]** An electric double-layer capacitor, characterized in that the solute of the organic electrolyte in the electric double-layer capacitor according to claim 4 is a tetrafluoroborate.

**[Claim 6]** The electric double-layer capacitor according to claim 4, characterized in that the solute of the organic electrolyte solution is tetraethylammonium tetrafluoroborate.

**[Claim 7]** A method for producing an electric double-layer capacitor wherein polarizing electrodes are immersed in an organic solvent, said method for manufacturing an electric double-layer capacitor characterized in that [the polarizing electrodes are formed from] a carbon material comprising graphite-like microcrystalline carbon produced by activation of a carbon material, wherein the interlayer distance of the microcrystalline carbon is 0.365 to 0.385 nm, and electrostatic capacitance is realized by initially applying a voltage equal to or greater than a rated voltage between the polarizing electrodes once the electric double-layer capacitor has been assembled.

**[Claim 8]** An electric double-layer capacitor, characterized in that said capacitor has polarizing electrodes comprising a carbonaceous material that expands when a voltage is applied, and is supported in a dimension-limiting structure for limiting expansion of the polarizing electrodes when voltage is applied.

**[Claim 9]** The electric double-layer capacitor of Claim 8, characterized in that the dimension-limiting structure limits expansion of the electrodes in a direction of voltage application when the voltage is applied.

**[Claim 10]** The electric double-layer capacitor according to claim 8, characterized in that an expansion pressure of  $2 \text{ kg/cm}^2$  or greater is generated at the electrodes with dimensions being limited in resistance to expansion of the polarizing electrodes when voltage is applied.

**[Claim 11]** An electric double-layer capacitor, characterized in that a nonaqueous solvent electrolyte is used as an electrolyte, the interlayer distance  $d_{002}$  of the carbon material that forms the polarizing electrodes is 0.365 nm to 0.385 nm, and the electric double-layer capacitor is supported in a dimension-limiting structure for limiting expansion when voltage is applied.

**[Claim 12]** The electric double-layer capacitor according to any of claims 8 through 11, characterized in that the carbonaceous material is obtained by preheating petroleum coke, mixing the heated article with potassium hydroxide, and performing a heat treatment in an inert atmosphere.

**[Claim 13]** The electric double-layer capacitor according to any of claims 8 through 11, characterized in that the carbonaceous material is obtained by a heat treatment of Yashigara carbon in an inert atmosphere or a steam-containing atmosphere.

**[Claim 14]** The electric double-layer capacitor according to any of claims 8 through 11, characterized in that initial charging is performed at a voltage that is higher than a rated voltage.

#### **[Detailed Description of the Invention]**

**[0001]**

**[Technological Field of the Invention]** The present invention relates to an electric double-layer capacitor, and in particular, to a carbon material for an electric double-layer capacitor, a method for producing a carbon material for an electric double-layer capacitor, an electric double-layer capacitor, and a method for producing an electric double-layer capacitor.

**[0002]**

**[Prior Art]** Electric double-layer capacitors have a structure wherein a pair of polarizing electrodes formed from activated carbon face one another with a separator in between to serve as a positive electrode and a negative electrode. Each polarizing electrode is impregnated by a water-soluble electrolyte solution or a non-aqueous electrolyte solution, and each polarizing electrode comes into contact with a collector. Polarizing electrodes are produced by methods such as (1) adding a small amount of a conductor and binder to activated carbon and kneading and pressing the mixture, (2) adding a small amount of a conductor and binder to activated carbon, dissolving the mixture to slurry form, and then applying the product to a collector, and (3) adding a small amount of uncarbonized resin to the activated carbon and drying.

**[0003]** The electrostatic capacitance of a conventional electric double-layer capacitor is considered to be virtually proportional to the surface area of the polarizing electrodes and activated carbon with a large relative surface area is therefore used as the carbon material for electric double-layered capacitors.

**[0004]** Activated carbon is produced by activation after carbonization of a carbonaceous material under a temperature of 800°C or lower. Activation is accomplished by, for instance, heating to 600 to 1000°C in an ambient atmosphere of steam, carbon dioxide, and the like, or mixing with zinc chloride, potassium hydroxide, and the like and heating under an inert ambient atmosphere.

This activation forms multiple pores suitable for adsorption on the surface of the carbon material produced by carbonization.

[0005] The surface area of activated carbon was increased in an attempt to increase electrostatic capacitance of an electric double-layer capacitor as much as possible. For instance, JP (Kokai) 63-78513 proposes obtaining activated carbon by calcining a mixture of potassium hydroxide with petroleum coke. It cites that the relative surface area, which was a maximum of  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ , is increased to between 2000 and  $3500 \text{ m}^2/\text{g}$ .

[0006] However, the inventors discovered that when activated carbon whose surface area has been increased by strong activation is used as a polarizing electrode material, there is conversely a reduction in the surface area per unit volume as a result of this strong activation and there are therefore limits to the resulting electrostatic capacitance.

[0007]

**[Problems to Be Solved by the Invention]** An object of the present invention is to obtain an electric double-layer capacitor with high electrostatic capacitance. In further detail, an object of the present invention is to provide a carbon material for an electric double-layer capacitor, a method for producing a carbon material for an electric double-layer capacitor, an electric double-layer capacitor, and a method for producing an electric double-layer capacitor with which it is possible to obtain higher electrostatic capacitance than in the past.

[0008]

**[Means Used to Solve the Above-Mentioned Problems]** The carbon material for an electric double-layer capacitor of the present invention is characterized in being a carbon material for an electric double-layer capacitor comprising graphite-like microcrystalline carbon produced by activating a carbon material, and in that the interlayer distance of the microcrystalline carbon is 0.365 nm to 0.385 nm.

[0009] The method for producing a carbon material for an electric double-layer capacitor of the present invention is characterized in that a starting material is carbonized, a heat treatment step for promoting the growth of graphite-like microcrystalline carbon [is performed], the carbonaceous material obtained in the heat treatment step is subjected to an alkali activation

treatment, and a carbon material wherein the interlayer distance of the microcrystalline carbon is 0.365 to 0.385 nm is obtained.

**[0010]** The method for producing a carbon material for an electric double-layer capacitor of the present invention is characterized in that a carbon material comprising graphite-like microcrystalline carbon having an interlayer distance of 0.365 nm to 0.385 nm is obtained by subjecting a carbon material to steam activation.

**[0011]** The electric double-layer capacitor of the present invention wherein polarizing electrodes are immersed in an organic electrolyte is characterized in that the polarizing electrodes are formed from a carbon material comprising graphite-like microcrystalline carbon produced by activation of a carbon material wherein the interlayer distance of the microcrystalline carbon is 0.365 nm to 0.385 nm.

**[0012]** The method for producing an electric double-layer capacitor of the present invention wherein polarizing electrodes are immersed in an organic solvent is characterized in that [the polarizing electrodes are formed from] a carbon material comprising graphite-like microcrystalline carbon produced by activation of a carbon material wherein the interlayer distance of the microcrystalline carbon is 0.365 to 0.385 nm, and electrostatic capacitance is realized by initially applying a voltage equal to or greater than a rated voltage between the polarizing electrodes once the electric double layer capacitor has been assembled.

**[0013]** The electric double-layer capacitor of the present invention is characterized in that the capacitor has polarizing electrodes formed from a carbon material that expands when voltage is applied, and is supported in a dimension-limiting structure for limiting expansion of the polarizing electrodes when voltage is applied.

**[0014]**

**[Embodiments of the Invention]** The present invention provides a carbon material for an electric double-layer capacitor having high electrostatic capacitance when used as the polarizing electrodes that form the electric double-layer capacitor.

**[0015]** The carbon material for an electric double-layer capacitor of the present invention is based on the discovery that when a carbon material that has been weakly activated is used as the polarizing electrodes, the capacitor will have high electrostatic capacitance. This carbon material comprises graphite-like microcrystalline carbon. This carbon material has a small relative surface area and is therefore inappropriate as an electrode for electric double-layer capacitors by

conventional standards. Nevertheless, when the interlayer distance of the microcrystalline carbon is within a specific range, that is, between 0.365 nm and 0.385 nm, this carbon material shows a high electrostatic capacity when used as a polarizing electrode, even though relative surface area is small.

[0016] The carbon material of the present invention obtained to date shows high electrostatic capacitance when used as a polarizing electrode of an electric double-layer capacitor, and expands when voltage is applied.

[0017] That is, when the carbon material of the present invention hitherto obtained is molded into sheet form and an electric double layer capacitor is assembled by layering collectors on both surfaces of the sheet, the carbon material has the property of expanding in the direction in which voltage is applied when voltage is applied between the collector electrodes.

[0018] When the carbon material used as the electrodes expands, the volume of the electric double-layer capacitor increases. Even though electrostatic capacity does increase, the corresponding increase in electrostatic capacitance per unit volume will be diminished in an electrostatic double-layer capacitor whose volume has increased. Minimizing an increase in volume of an electric double-layer capacitor due to expansion of the carbon materials is an effective means for providing an increase in electrostatic capacitance.

[0019] According to studies performed by the inventors, when an increase in volume of the carbon material of the present invention was completely inhibited, that is, when an increase in the distance between the collectors contacting the carbon materials was prevented in order to prevent an increase in the volume of the electric double-layer capacitor, the increase in electrostatic capacitance was not different from when the capacitor was allowed to expand freely.

[0020] When the distance between the collectors is fixed, pressure is applied to the collectors when the carbon material expands as a result of voltage application. This pressure is referred to as pressure of expansion in the present Specification.

[0021] According to the studies of the inventors, the polarizing electrodes of an electric double-layer capacitor made of the carbon material of the present invention expand considerably when voltage is applied, but show a tendency toward an increase in electrostatic capacitance as an electric double-layer capacitor, and it is preferred that the pressure of expansion be 2 kg/cm<sup>2</sup> or greater.



[0022] The carbon material for an electric double-layer capacitor of the present invention and activated carbon for a conventional electric double-layer capacitor will now be described by comparing the results of X-ray diffraction shown in Figure 1.

[0023] The microstructure of a carbon material is generally analyzed using the unmistakable structure of graphite as the criterion. Using X-ray diffraction of powdered zinc, the diffraction peak of  $C_{002}$  is observed as a sharp peak at an interlayer distance  $d_{002} = 0.335$  nm, and the flat reticulated structure of the benzene ring grows into obvious layers.

[0024] In contrast, strongly activated carbon that is used in conventional electric double-layer capacitors for the purpose of a high electrostatic capacitance density generally has a small  $C_{002}$  peak, but regardless of the peak size,  $d_{002}$  is broad at 0.40 nm or greater and usually cannot be clearly distinguished.

[0025] On the other hand, the carbon material used in the present invention has a  $d_{002}$  of 0.365 nm to 0.385 nm, which is quite broad in comparison to that of graphite, but because the  $C_{002}$  diffraction peak is obvious under high integration intensity, it is clear that it contains crystal seeds of graphite-like microcrystalline carbon. A in Figure 1 shows the X-ray diffraction curve of the material during the step of graphitization, B shows the X-ray diffraction curve of activated carbon used in conventional electrical double-layer capacitors that has been strongly activated to a relative surface area of  $2,000 \text{ cm}^2$ , and C shows the X-ray diffraction curve of the carbon material of the present invention that has been weakly activated.

[0026] The carbon material for an electric double-layer capacitor of the present invention can be calcined at a low temperature under which activation is not promoted, and can be produced using a variety of materials as the activated carbon source, including wood, fruit peel, coal, pitch, or petroleum coke. For instance, the carbon material can be made by heat treatment in an inert ambient atmosphere before activation so that activation does not proceed too far, or it can be produced by curtailing the activation time. Calcination under a relatively low heat treatment temperature of 600 to  $1,000^\circ\text{C}$  is preferred.

[0027] Moreover, when the carbon material for an electric double-layer capacitor of the present invention has been expanded by application of voltage, the electrolyte impregnating the carbon has been thoroughly rinsed off by boiling with acetonitrile or another volatile solvent, the product is dried, and X-ray diffraction is performed, the carbon material of the present invention

shows a  $C_{002}$  diffraction peak intensity and interlayer distance  $d_{002}$  belonging to the carbon material before voltage application.

[0028] It is possible to measure the pressure of expansion of the electric double-layer capacitor that uses the carbon material of the present invention as a polarizing electrode by placing a pressure sensor such as a strain gauge on the outside of the electrode pair and pushing mechanically from the back to prevent an increase in thickness, that is, expansion.

[0029] Figure 2 is a cross section describing an example of the device used to measure electrostatic capacity and pressure of expansion. This device 1 has a strain gauge or other pressure sensor 3 on a substrate 2. A bottom metal block 4 and a top metal block 7 are disposed on the pressure sensor 3. An electric double-layer capacitor 6 with an airtight coating of a synthetic resin film 5 is sandwiched in between the two blocks. This electric double-layer capacitor 6 has a structure wherein the aluminum collectors, carbon electrodes, and separator are layered in the order of collector/carbon electrode/separator/carbon electrode/collector, and is impregnated with electrolyte. A thrust bearing 8 rides on top of the top metal block 7, and a screw 9 is firmly attached to a frame 11 such that the tip contacts this thrust bearing 8.

[0030] Voltage from a power source 11 is applied to a lead wire 10 to the collectors of the electric double-layer capacitor 6. The output of the pressure sensor is fed to recorder 12 for recording.

[0031] Figure 3 shows the charge-discharge properties and pressure of expansion as measured using the device in Figure 2 of the electric double-layer capacitor that uses the carbon material of the present invention as the polarizing electrodes. Figure 3 shows the first and second cycles of the initial consecutive charging and discharging under a constant current of 10 mA conducted after assembly of an electric double-layer capacitor having polarizing electrodes with a diameter of 20 mm and thickness of 0.5 mm that were formed using the carbon material of the present invention. The pressure of expansion rose above initial design pressure, peaked when discharge started, and continued to fall up to the time discharge was completed without returning to the initial value.

[0032] Figure 4 shows the changes in pressure between terminals when charging and full discharging were conducted 16 consecutive times using the electric double-layer capacitor of the present invention. Charging voltage was a rated voltage of 2.3 V for charging-discharging cycles 1 through 9, a voltage exceeding the rated voltage at 4 V for charging-discharging

cycles 10 through 15, and 3.5 V for charging cycle 16. Figure 4 shows only the results of charging cycles 1, 3, 10, 12, and 16. The abscissa shows time and the ordinate shows voltage between terminals. Charging and discharging were conducted under a constant current, with the gradient of the charge-discharge curve being inversely proportional to electrostatic capacitance. [0033] As is clear from Figure 4, electrostatic capacitance was extremely small when charging was initiated and the voltage between terminals therefore suddenly increased linearly during discharge cycle 1 when the capacitor was initially charged after production. The rise in voltage between electrodes slowed at approximately 1.5 V and electrostatic capacitance increased thereafter.

[0034] The electrostatic capacitance that increased during the last half of the charging period of this charging-discharging cycle 1 persisted after discharging. That is, the speed at which the voltage between terminals rose with charging during charging-discharging cycle 3 was approximately half that of charge-discharge cycle 1. This indicates that the electrostatic capacity during charging-discharging cycle 2 is approximately twice what it was when charging was initiated during charging-discharging cycle 1.

[0035] Charging voltage rose to 4 V beginning with charging-discharging cycle 10. During charging-discharging cycle 10, the voltage between terminals rose to 2.6 V at the same speed as during charging-discharging cycle 3. However, when the voltage between terminals exceeded 2.6 V, there was a reduction in the speed with which the voltage between terminals rose. This indicates that electrostatic capacitance began to increase at that point.

[0036] The increase in electrostatic capacitance during charging-discharging cycle 10 when the charging voltage rose also persisted after full discharging. That is, in charging-discharging cycle 12, the speed with which the voltage between electrodes rose became slower than that during charging-discharging cycle 3 after the initial charging, indicating that the increase in electrostatic capacitance was greater than that during charging-discharging cycle 3.

[0037] The electrostatic capacitance that increased in this way remained increased, even though charging voltage dropped to 3.5 V thereafter as in charge-discharge cycle 16.

[0038] On the other hand, the expansion pressure of the electrode increased and decreased with the charging-discharging cycles, virtually in proportion to the increase in electrostatic capacitance. The amplitude of this change, that is, the difference between the maximum and

minimum pressure, varies with the concentration and type of carbonaceous material and electrolyte solution, charged state, and the like, but is 2 to 20 kg/cm<sup>2</sup>.

**[0039]** Based on the above-mentioned, the electrical double-layer capacitor that uses the carbon material of the present invention can be produced by the same method as a conventional electric double-layer capacitor using a carbon material for a electric double-layer capacitor comprising a graphite-like microcrystalline carbon wherein the interlayer distance of the microcrystalline carbon is 0.365 to 0.385 nm, and an electric double-layer capacitor having a high electrostatic capacitance can be obtained by applying during initial discharge a voltage that is higher than a rated voltage when used as an electric double-layer capacitor.

**[0040]** In addition, the electric double-layer capacitor of the present invention preferably has a structure that resists the expansion pressure generated at the electrodes in order to control the increase in volume of the electric double-layer capacitor during charging, and is characterized in that having the advantage of an increased electrostatic capacity even though the increase in volume is limited.

**[0041]** Figure 5 is a cross section that describes an example of the electric double-layer capacitor wherein electric double-layer capacitor units are sealed in an airtight vessel.

**[0042]** A capacitor vessel 21 houses a stacked electric double-layer capacitor 22 wherein are stacked multiple electric double-layer capacitor units 6, which are sealed airtight with synthetic resin film and are designed such that the above-mentioned aluminum collectors, carbon electrodes and separator are impregnated with electrolyte solution and layered on the order of collector/carbon electrode/separator/carbon electrode/collector. A circuit is established such that each electrical double-layer capacitor is connected in series or in parallel.

**[0043]** The electric double-layer capacitor unit is preferably a capacitor element comprising polarizing electrodes, collectors, and electrolyte solution sealed under reduced pressure inside a pouch made from at least one layer of synthetic resin film or laminated film of synthetic resin film and a metal film, with the pouch and the capacitor adhering closely together.

**[0044]** In addition, the electric double-layer capacitor unit can have a structure wherein a capacitor element comprising polarizing electrodes, collectors, separator, and electrolyte solution are housed as described below inside a pouch comprising at least one layer of synthetic film or laminated film of synthetic resin film and metal film and having a trap with which capacitor element chamber communicates with a capacitor element chamber.

[0045] (1) A capacitor element is housed inside a pouch and the inside of the pouch is degassed under reduced pressure, the pouch is sealed, a charge is passed to the capacitor element, and charge-discharge is performed. (2) The trap inside the reduced-pressure chamber at a lower pressure than the pressure inside the trap is cooled and substances generated from the capacitor element are trapped in the trap. (3) The trap and the capacitor element chamber are fused together and sealed. (4) The trap is cut off to obtain a unit electric double-layer capacitor.

[0046] It should be noted that in above-mentioned step (2) it is also possible to introduce a suction nozzle inside the trap in order to remove by suctioning the excess electrolyte and gases and other substances generated from the capacitor elements.

[0047] Substances that are generated from each of the structural elements of the electric double-layer capacitor and have an undesirable effect on the properties of the capacitor can be trapped and removed by the above-mentioned treatment. As a result, it is possible to obtain an electric double-layer capacitor unit with excellent properties.

[0048] A concave base plate 23 is disposed at the base of the capacitor vessel 21 such that it resists the pressure difference between the inside and the outside. A base push plate 24 is disposed on top of the concave base plate to resist the pressure of expansion and keep the multiple capacitors under pressure. Moreover, a top push plate 25 is disposed at the top of the electric double-layer capacitor. It is preferred that a rigid, large metal plate be used for the base and top push plates.

[0049] Pressurization means 26 having the function of limiting an increase in the dimensions of the electric double-layer capacitor in resistance to the pressure of expansion is disposed on the top push plate 25.

[0050] It is possible to use a variety of pressurization means 26. The pressurization means shown in Figure 5 can be formed from an elastic body, such as rubber with a fluid under pressure (such as gas) sealed inside, and pressure for limiting the dimensions of the electric double-layer capacitor in resistance to pressure of expansion of the electric double-layer capacitor units can be generated by a fluid under pressure that has been introduced from inlet 27. Moreover, by means of the electric double-layer capacitor of the present working example, the pressure for limiting an increase in dimensions of the electric double-layer capacitor in resistance to the pressure of expansion can be easily adjusted by adjusting the pressure of the fluid introduced to the pressurization means. There are no problems with the practical use of the electric double-layer

capacitor of the present invention even if there is no dimension-limiting structure other than in the direction in which voltage is applied because pressure of expansion is primarily generated in the direction in which voltage is applied.

[0051] By means of the electric double-layer capacitor in Figure 5, an electric double-layer capacitor that is kept airtight by synthetic resin film is housed inside an airtight vessel; therefore, there is little possibility of the outside environment having detrimental effects on the electric double-layer capacitor.

[0052] Moreover, the electric double-layer capacitor of the present invention is always under the pressure applied by the top and bottom push plates; therefore, it also has the advantage of retention of good electrical contact between the collectors and electrodes of each electric double-layer capacitor.

[0053] The electric double-layer capacitor to be housed inside a capacitor vessel is preferably charged under a voltage that is 10 to 20% higher than a rated voltage while under pressure from the outside; the substances generated during initial charging of the electric double-layer capacitor are removed by a method whereby, for instance, the air bubbles and the like generated from the electric double-layer capacitor are trapped inside a reserve chamber disposed in an airtight pouch formed from a synthetic resin film, and then the reserve chamber is separated from the pouch; and the capacitor is housed inside the pouch.

[0054] Figure 6 is an oblique view describing an example of another stacked electric double-layer capacitor of the present invention. The stacked electric double-layer capacitor 22 is housed in between the base push plate 24 and the top push plate 25 in Figure 6. A wire 29 is mounted by a pulley 28 stretched between the base push plate 24 and the top push plate 25. Moreover, a predetermined tension is applied to each wire by a tension member 30. As a result, the stacked electric double-layer capacitor 22 is pushed under a predetermined pressure.

[0055] It is preferred that the base and top push plates be formed using a metal material that is lightweight and very rigid, such as an aluminum alloy, and that the wire be formed from stainless steel.

[0056] For instance, when the surface area of the electric double-layer capacitor is  $44 \text{ cm}^2$ , it is necessary to apply a load of 88 kgf to the push plates in order to apply a pressure of  $2 \text{ kg/cm}^2$ . It is possible to reduce the tension applied to the wire by increasing the number of pulleys.

[0057]

[Working Examples] The present invention will now be described with working examples.

[Working Example 1] Petroleum coke was heat treated for two hours at 750°C under an inert ambient atmosphere, the product was mixed with twice the amount by weight ratio of potassium hydroxide, heat treatment was performed at 800°C under an inert ambient atmosphere, and a carbonaceous material was obtained. As a result of carbonization by pre-heat treatment under an inert ambient atmosphere, activation did not proceed fully and the BET relative surface area of the resulting carbonaceous material was held to 300 m<sup>2</sup>/g. The product having this property could not be used as activated carbon with a high electrostatic capacitance density for electric double-layer capacitors. The results of X-ray diffraction of this carbonaceous material are shown by C in Figure 1.

[0058] The carbonaceous material obtained in this way was crushed to a particle size of approximately 30 µm, the particles were mixed and kneaded with 82 mg of carbonaceous material, 9 mg of carbon black as auxiliary conductor and 9 mg of polytetrafluoroethylene powder as binder, and a sheet with a thickness of 0.5 mm was formed by rolling. Multiple disc-shaped electrodes having a diameter of 20 mm were cut from this sheet, the discs were placed in a vacuum desiccator under reduced pressure of 10 Torr, and the discs were dried for four hours at 120°C.

[0059] Two of these electrodes were stacked on top of one another with a glass separator in between, compressed to 100 µm inside a glove box kept at low humidity. They were sandwiched on the outermost sides by two aluminum collectors to form an electric double-layer capacitor component.

[0060] The capacitor component was introduced to an aluminum airtight vessel sealed with an O-ring and thoroughly impregnated by an electrolyte solution of propylene carbonate in which one mole of tetraethyl ammonium tetraborate had been dissolved to obtain a trial electric double-layer capacitor.

[0061] The resulting electric double-layer capacitor was charged and discharged for one cycle up to 4 V. The charging and discharging current was 5 mA. Then the capacitor was charged and discharged at 2.3 V and properties were measured. The device in Figure 2 was used for charging and discharging and measurement of properties. The measurement results are shown in Table 1.

[Comparative Example 1] Using the same petroleum coke as in Working Example 1 but without performing the special heat treatment in Working Example 1, the coke was mixed with 1.7-times by weight ratio the amount of potassium hydroxide, the mixture was heated for one hour at 400°C under a nitrogen ambient atmosphere, activation was performed for two hours at 800°C, and a carbonaceous material (activated carbon) was obtained. The relative surface area of the activated carbon was 2500 m<sup>2</sup>/g. A material with this property is suitable for use as an activated carbon that provides high electrostatic capacitance density in electric double-layer capacitors. Using the activated carbon obtained in this way, an electric double-layer capacitor was produced as in Working Example 1 and the properties of the resulting electric double-layer capacitor were measured as in Working Example 1. The results are shown in Table 1. The results of X-ray diffraction of the activated carbon used in Comparative Example 1 are shown by B in Figure 1.

[Working Example 2] Yashigara coal obtained by carbonization of Yashigara was steam activated at 1,000°C to obtain a carbonaceous material. Activation was insufficient because little steam was used for activation. As a result, the properties of the material were insufficient as activated carbon for the electrodes of an electric double layer capacitor with a relative surface area of 400 m<sup>2</sup>/g. Using this carbonaceous material, an electric double-layer capacitor was produced and the properties of the resulting electric double-layer capacitor were measured as in Working Example 1. The results are shown in Table 1. Moreover, the results of X-ray diffraction of the activated carbon produced in Working Example 2 are shown by D in Figure 1.

[Comparative Example 2] Yashigara coal obtained by carbonization of Yashigara was steam activated at 1,000°C to obtain activated carbon with a relative surface area of approximately 1600 m<sup>2</sup>. This was sufficient for use as activated carbon that provides high electrostatic capacitance density in an electric double-layer capacitor. Using this activated carbon, an electric double-layer capacitor was produced and the properties of the resulting electric double-layer capacitor were measured as in Working Example 1. The results are shown in Table 1. Moreover, the results of X-ray diffraction of the activated carbon produced in Comparative Example 2 are shown by E in Figure 1.



[Table 1]

	Electrostatic capacitance density (F/mL)	Pressure of expansion (kg/cm <sup>2</sup> )	Relative surface area (m <sup>2</sup> /g)
Working Example 1	28.5	7.5	300
Comparative Example 1	20.5	1.0 or less	2500
Working Example 2	18.8	3.0	400
Comparative Example 2	13.4	1.0 or less	1600

According to Table 1, the electric double-layer capacitors made using the carbonaceous materials of the working examples are superior in that they provide electrostatic capacitance density that is at least 40% greater than that of the electric double-layer capacitors produced using conventional activated carbon. Moreover, pressure of expansion of both working examples was greater than that of the comparative examples. Although the relative surface area was measured before the electrolyte ions had reached the electrodes, high electrostatic capacitance was obtained from activated carbon with a small relative surface area, indicating that electrostatic capacitance of the electric double-layer capacitor is not necessarily dependent on the relative surface area of the electrode material.

[0062]

#### [Effect of the Invention]

An electric double-layer capacitor with a high electrostatic capacitance density in comparison to conventional capacitors can be obtained from the carbonaceous material for an electric double-layer capacitor of the present invention

#### [Brief Description of the Drawings]

[Figure 1] Results of measurement of carbonaceous materials by X-ray diffraction.

[Figure 2] An example of a device for measuring electrostatic capacity/pressure of expansion.

[Figure 3] Charging and discharging properties and changes in the pressure of expansion that were simultaneously measured.

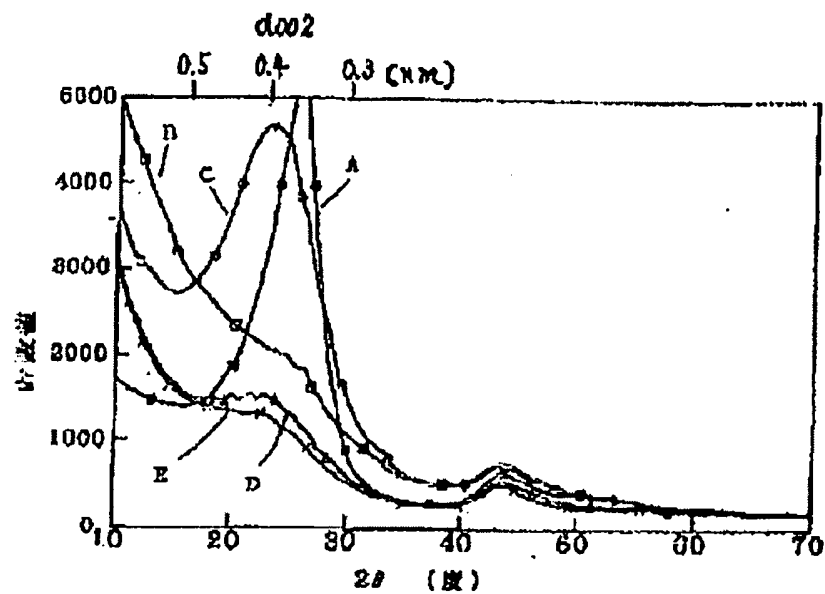
[Figure 4] Changes in the charging and discharging properties when the electric double-layer capacitor of the present invention was charged and discharged under various voltages.

[Figure 5] Cross section describing an example of the electric double-layer capacitor of the present invention.

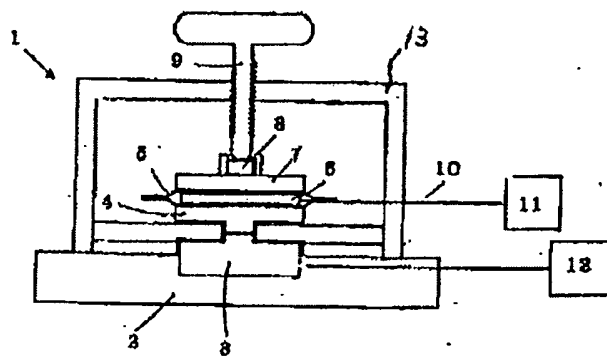
**[Figure 6]** Oblique view describing another example of the electric double-layer capacitor of the present invention.

**[Key]**

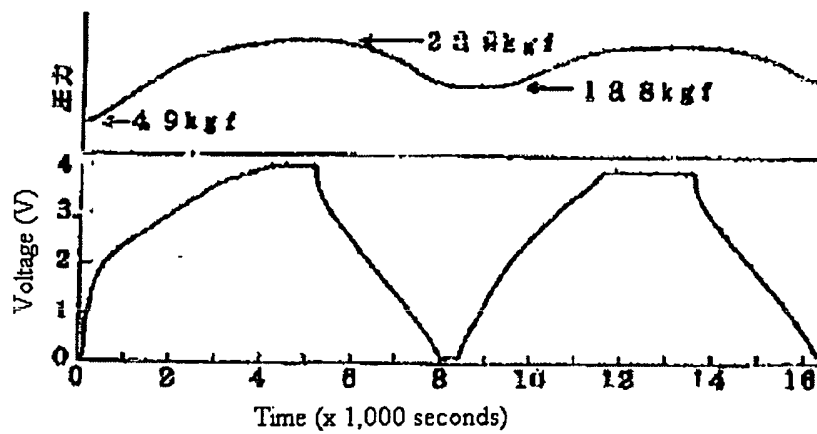
- 1: device for measuring pressure of expansion
- 2: base
- 3: pressure sensor
- 4: bottom metal block
- 5: synthetic resin film
- 6: electric double-layer capacitor
- 7: top metal block
- 8: thrust bearing
- 9: attachment screw
- 10: lead wire
- 11: power source
- 12: recorder
- 21: capacitor vessel
- 22: stacked electric double-layer capacitor
- 23: concave base plate
- 24: base pushing plate
- 25: top pushing plate
- 26: pressurization means
- 27: inlet
- 28: pulley
- 29: wire
- 30: tension member



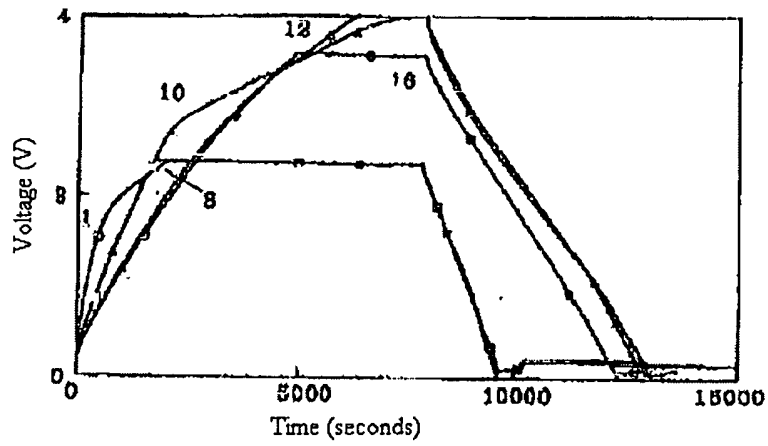
[Figure 1]<sup>1</sup>



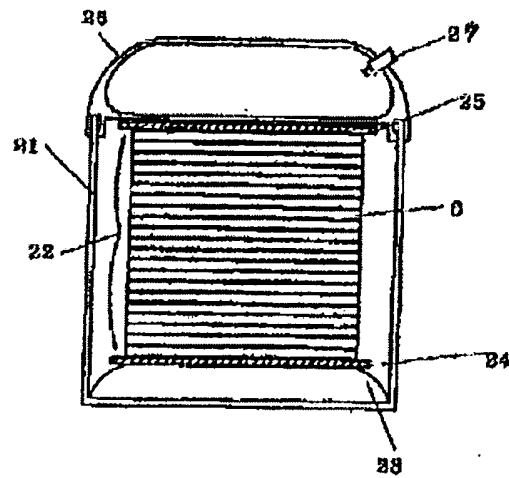
[Figure 2]



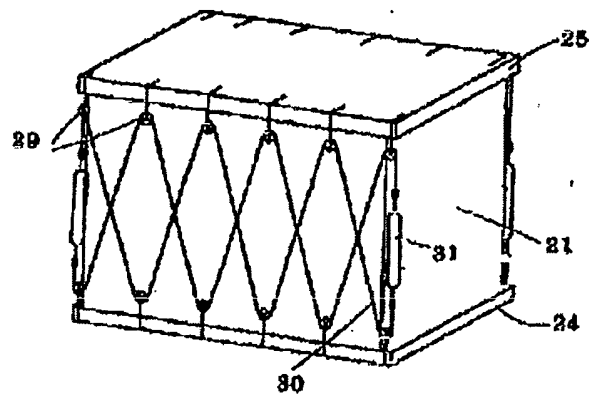
[Figure 3]



[Figure 4]



[Figure 5]



[Figure 6]

<sup>1</sup> [Translator's note: The text on the axes is illegible.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-317333

(43) 公開日 平成11年(1999)11月16日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 G 9/058

H 0 1 G 9/00

3 0 1 A

C 0 1 B 31/02

1 0 1

C 0 1 B 31/02

1 0 1 B

31/10

31/10

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-47700

(22) 出願日 平成11年(1999)2月25日

(31) 優先権主張番号 特願平10-50862

(32) 優先日 平10(1998)3月3日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004271

日本電子株式会社

東京都昭島市武蔵野3丁目1番2号

(71) 出願人 393013560

株式会社岡村研究所

神奈川県横浜市南区南太田2丁目19番6号

(72) 発明者 竹内 誠

東京都昭島市武蔵野三丁目1番2号日本電子株式会社内

(72) 発明者 岡村 迪夫

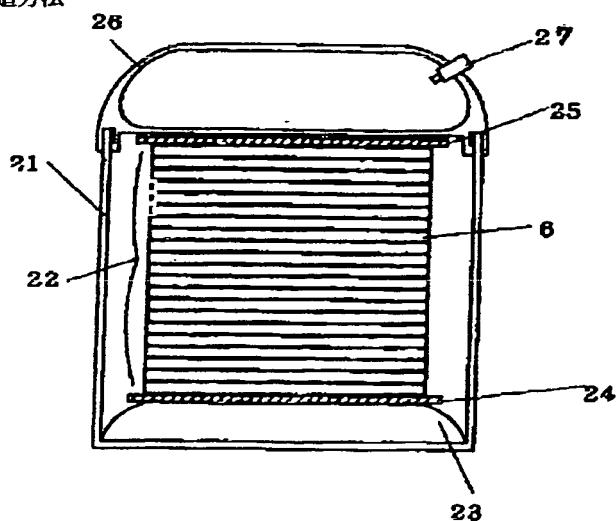
神奈川県横浜市南区南太田2-19-6

(54) 【発明の名称】 電気二重層コンデンサ用炭素材料、電気二重層コンデンサ用炭素材料の製造方法、電気二重層コンデンサ及び電気二重層コンデンサの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 大きな静電容量が得られる電気二重層コンデンサ用炭素材料を得る。

【解決手段】 炭素材料に賦活処理を施して製造される黒鉛類似の微結晶炭素を有する電気二重層コンデンサ用炭素材料であって、その微結晶炭素の層間距離が0.365nm~0.385nmである炭素材料を用いて分電性電極を作成することにより、静電容量の大きな電気二重層コンデンサを得る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素材料に賦活処理を施して製造される黒鉛類似の微結晶炭素を有する電気二重層コンデンサ用炭素材料であって、その微結晶炭素の層間距離が0.365nm～0.385nmであることを特徴とする電気二重層コンデンサ用炭素材料。

【請求項2】 原料を炭素化し、黒鉛類似の微結晶炭素を成長させる熱処理工程と、該熱処理工程で得られた炭素材料にアルカリ賦活処理を行い、微結晶炭素の層間距離が0.365nm～0.385nmの炭素材料を得ることを特徴とする電気二重層コンデンサ用炭素材料の製造方法。

【請求項3】 炭素材料について水蒸気賦活を行うことにより、黒鉛類似の微結晶炭素を持ち、その微結晶炭素の層間距離が0.365nm～0.385nmの炭素材料を得ることを特徴とする電気二重層コンデンサ用炭素材料の製造方法。

【請求項4】 有機電解液中に分極性電極が浸されてなる電気二重層コンデンサにおいて、炭素材料に賦活処理を行って製造される黒鉛類似の微結晶炭素を有する炭素材料であって、その微結晶炭素の層間距離が0.365nm～0.385nmである炭素材料により前記分極性電極を形成したことを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項5】 請求項4記載の電気二重層コンデンサにおいて、前記有機電解液の溶質は、4フッ化ホウ酸塩であることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項6】 請求項4記載の電気二重層コンデンサにおいて、前記有機電解液の溶質は、テトラエチルアンモニウムの4フッ化ホウ酸塩であることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項7】 有機電解液中に分極性電極が浸されてなる電気二重層コンデンサの製造方法において、炭素材料に賦活処理を施して製造される黒鉛類似の微結晶炭素を有する炭素材料であって、その微結晶炭素の層間距離が0.365nm～0.385nmであり、前記電気二重層コンデンサを組み立てた後に、最初に定格電圧以上の電圧を前記分極性電極間に印加することによって、静電容量を発現させることを特徴とする電気二重層コンデンサの製造方法。

【請求項8】 電気二重層コンデンサにおいて、電圧印加時に膨張する炭素質材料からなる分極性電極を有するとともに、分極性電極が電圧印加時の膨張を制限する寸法制限構造体中に保持されたことを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項9】 寸法制限構造体は、電圧印加時の電圧印加方向の電極の膨張を制限することを特徴とする請求項8記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項10】 電圧印加時に分極性電極の膨張に抗して寸法を制限した状態で、電極には2kg/cm<sup>2</sup>以上の

膨張圧が発生することを特徴とする請求項8記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項11】 電気二重層コンデンサにおいて、電解液として非水溶媒電解質を使用するとともに、分極性電極を構成する炭素材料の層間距離 $d_{002}$ が0.365nm～0.385nmに存在し、電圧印加時の膨張を制限する寸法制限構造体中に保持されていることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項12】 炭素質材料が、石油コークスをあらかじめ加熱処理した後、水酸化カリウムと混合して不活性雰囲気中で熱処理したものであることを特徴とする請求項8ないし11のいずれかに記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項13】 炭素質材料が、やしがら炭を不活性雰囲気中あるいは水蒸気を含む雰囲気中で熱処理したものであることを特徴とする請求項8ないし11のいずれかに記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項14】 初期充電では、定格電圧より高い電圧で充電することを特徴とする請求項8ないし11のいずれかに記載の電気二重層コンデンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電気二重層コンデンサに関し、特に、電気二重層コンデンサ用炭素材料、電気二重層コンデンサ用炭素材料の製造方法、電気二重層コンデンサ及び電気二重層コンデンサの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】電気二重層コンデンサは、活性炭から作られる1対の分極性電極をセパレータを介して対向させて正極および負極とする構造を有している。各分極性電極には水溶性電解質溶液あるいは非水溶媒電解質溶液が含浸させられ、各分極性電極はそれぞれ集電極と接触させられる。分極性電極は、(1)活性炭に少量の導電剤および結合剤を加えて混練圧延する、(2)活性炭に少量の導電剤および結合剤を加えてスラリー状に溶解して集電極に塗布する、(3)活性炭に少量の未炭化樹脂類を混合して焼結する、等の方法で作成される。

【0003】従来、電気二重層コンデンサの静電容量は、分極性電極の表面積にほぼ比例するとの考え方から、電気二重層コンデンサ用炭素材料として大きな比表面積を有する活性炭が用いられている。

【0004】活性炭は、800℃以下の温度で炭素質材料を炭化した後に賦活処理を施して製造される。賦活処理は、たとえば、水蒸気、二酸化炭素等の雰囲気中で600ないし1000℃に加熱する、あるいは、塩化亜鉛、水酸化カリウム等を混合して不活性雰囲気中で加熱する等により行われる。この賦活過程では炭素化過程で生じた炭素材の表面に吸着に適した多数の細孔が生成される。

【0005】従来、電気二重層コンデンサの静電容量を

できるだけ大きくするために、活性炭の表面積を増大させることが追求されてきた。例えば、特開昭63-78513号公報には、石油コークスに水酸化カリウムを混合したものを焼成することにより活性炭を得ることが提案されている。これにより、従来最高 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 程度であった比表面積が $2000$ ないし $3500\text{m}^2/\text{g}$ に高められると記載されている。

【0006】しかし、強く賦活することにより比表面積を増大させた活性炭を分極性電極材料として用いても、その強い賦活によって単位体積当たりの表面積が逆に低下するため、得られる静電容量には限界があることが本発明者によって見い出された。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、静電容量の大きな電気二重層コンデンサを得ることを目的としている。より詳しくは、従来よりも大きな静電容量を得ることの可能な電気二重層コンデンサ用炭素材料、電気二重層コンデンサ用炭素材料の製造方法、電気二重層コンデンサ及び電気二重層コンデンサの製造方法を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の電気二重層コンデンサ用炭素材料は、炭素材料に賦活処理を施して製造される黒鉛類似の微結晶炭素を有する電気二重層コンデンサ用炭素材料であって、その微結晶炭素の層間距離が $0.365\text{nm}$ ～ $0.385\text{nm}$ であることを特徴としている。

【0009】本発明の電気二重層コンデンサ用炭素材料の製造方法は、原料を炭素化し、黒鉛類似の微結晶炭素を成長させる熱処理工程と、該熱処理工程で得られた炭素材料にアルカリ賦活処理を行い、微結晶炭素の層間距離が $0.365\text{nm}$ ～ $0.385\text{nm}$ の炭素材料を得ることを特徴としている。

【0010】本発明の電気二重層コンデンサ用炭素材料の製造方法は、炭素材料について水蒸気賦活を行うことにより、黒鉛類似の微結晶炭素を持ち、その微結晶炭素の層間距離が $0.365\text{nm}$ ～ $0.385\text{nm}$ の炭素材料を得ることを特徴とする。

【0011】本発明の電気二重層コンデンサは、有機電解液中に分極性電極が浸されてなる電気二重層コンデンサにおいて、炭素材料に賦活処理を行って製造される黒鉛類似の微結晶炭素を有する炭素材料であって、その微結晶炭素の層間距離が $0.365\text{nm}$ ～ $0.385\text{nm}$ である炭素材料により前記分極性電極を形成したことを特徴としている。

【0012】本発明の電気二重層コンデンサの製造方法は、有機電解液中に分極性電極が浸されてなる電気二重層コンデンサの製造方法において、炭素材料に賦活処理を施して製造される黒鉛類似の微結晶炭素を有する炭素材料であって、その微結晶炭素の層間距離が $0.365$

$\text{nm}$ ～ $0.385\text{nm}$ であり、前記電気二重層コンデンサを組み立てた後に、最初に定格電圧以上の電圧を前記分極性電極間に印加することによって、静電容量を発現させることを特徴としている。

【0013】本発明の電気二重層コンデンサは、電圧印加時に膨張する炭素質材料からなる分極性電極を有するとともに、分極性電極が電圧印加時の膨張を制限する寸法制限構造体中に保持されたことを特徴としている。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明は、電気二重層コンデンサを構成する分極性電極として用いた時に、大きな静電容量が得られる電気二重層コンデンサ用炭素材料を提供するものである。

【0015】本発明の電気二重層コンデンサ用炭素材料は、賦活を行うものの賦活を浅くとどめた炭素材料が、分極性電極として用いられた時、大きな静電容量を示すという特性を有することが見い出されたことに基づいている。この炭素材料は黒鉛類似の微結晶炭素を有する。この炭素材料は、比表面積が小さいので従来の基準からは電気二重層コンデンサの電極として適さないものである。しかしながら、この炭素材料は、その微結晶炭素の層間距離が特定の範囲すなわち $0.365\text{nm}$ ～ $0.385\text{nm}$ にある場合、その比表面積が小さいにもかかわらず分極性電極として用いられた時、大きな静電容量を示す。

【0016】現在までに得られた本発明の炭素材料は、電気二重層コンデンサの分極性電極として用いられた場合に大きな静電容量を示すと共に、電圧の印加の際に膨張するという特性を示す。

【0017】すなわち、現在までに得られた本発明の炭素材料は、板状に成形して板状面の両面に集電極を積層した電気二重層コンデンサを組み立てて、両集電極間に電圧を印加した場合に、炭素材料が主として両集電極による電圧印加方向に膨張するという特性を示した。

【0018】電極として用いた炭素材料が膨張すると電気二重層コンデンサの体積が大きくなる。電気二重層コンデンサの静電容量が増加しても体積が増加したのでは、単位体積当たりの電気二重層コンデンサの静電容量の増加はその分減殺される。静電容量の増大を享受するには、炭素材料の膨張による電気二重層コンデンサの体積の増大を最小限に抑えることが効果的である。

【0019】本発明者の検討によれば、本発明の炭素材料は、体積の増大を完全に押さえた場合、すなわち炭素材料と接触した集電体間の距離の増加を許さず、電気二重層コンデンサの容積が増加しないようにした場合であっても、静電容量の増加は自由に膨張させた場合と変わらなかった。

【0020】電圧印加による膨張時に両集電体間の距離が固定されていると、集電体には圧力が加わることとなるが、本明細書ではこの圧力を膨張圧と称する。

【0021】本発明者の検討によれば、本発明の炭素材料の電気二重層コンデンサ用分極性電極としての特性は、電圧の印加によって大きく膨張するものの方が電気二重層コンデンサとしての静電容量が大きくなるという傾向があり、 $2\text{ kg/cm}^2$ 以上の膨張圧が生じるものが好ましい。

【0022】本発明の電気二重層コンデンサ用炭素材料と従来の電気二重層コンデンサ用の活性炭についてそのX線回折結果を図1において比較して説明する。

【0023】一般に、炭素材料の微細構造の解析には、構造が明確な黒鉛を基準にすることが行われているが、粉末黒鉛のX線回折による測定では、 $\text{C}_{002}$ の回折ピークが層間距離 $d_{002}=0.335\text{ nm}$ に鋭く尖鋭なピークとして観測され、いわゆるベンゼン環状平面網目構造が層状に十分に成長している。

【0024】これに対して、大きな静電容量密度を目的とした従来の電気二重層コンデンサに用いられる、強く賦活した活性炭では、 $\text{C}_{002}$ のピークは一般に少なく、多少あっても $d_{002}$ は $0.40\text{ nm}$ 以上に広がっていて、鮮明には認められないことが普通である。

【0025】ところが、本発明に用いる炭素質材料は、 $d_{002}$ が $0.365\text{ nm}\sim 0.385\text{ nm}$ に、黒鉛に比べればかなりブロードではあるが、積分強度としては高い強度で $\text{C}_{002}$ の回折ピークが認められることから、黒鉛類似の微結晶炭素の結晶子を有することが分かる。図1においてAで黒鉛化の過程にある材料のX線回折曲線を示し、Bに比表面積を $2000\text{ cm}^2/\text{g}$ まで深く賦活した従来の電気二重層コンデンサ用の活性炭のX線回折曲線を示し、Cに本発明にかかる賦活の程度が浅い炭素材料のX線回折曲線を示す。

【0026】本発明の電気二重層コンデンサ用炭素材料は、賦活が進んでいない低温焼成した炭素材料を用いることができ、活性炭原料として用いられる木材、果実殻、石炭、ピッチ、石油コークス等の種々の材料を用いて製造することができる。例えば、賦活前に不活性雰囲気中において熱処理して、賦活が大きく進行しないようにしたり、あるいは賦活操作を短時間とする等の処理によって製造することができ、熱処理温度としては、 $600^\circ\text{C}$ ないし $1000^\circ\text{C}$ 程度の比較的低温で焼成を行ったものが好ましい。

【0027】また、本発明の電気二重層コンデンサ用炭素材料は、電圧の印加によって膨張をした時、含浸している電解質をアセトニトリル等の揮発性溶媒で十分沸騰洗浄し、しかる後に乾燥してX線回折測定を行うと、 $\text{C}_{002}$ 回折ピーク強度と層間距離 $d_{002}$ の値は、電圧印加前の炭素材料の値を示す。

【0028】本発明の炭素材料を分極性電極とした電気二重層コンデンサの膨張圧力の測定は、電極対の外側にストレインゲージなどによる圧力センサーを置き、その背後から機械的に押さえて厚さすなわち膨張を制限する

ことによって行うことが可能である。

【0029】図2は、静電容量及び膨張圧を測定する装置の一例を説明する断面図である。この装置1は、基台2上にストレインゲージ等の圧力センサー3を有する。圧力センサー3上には下部金属ブロック4と上部金属ブロック7が配置される。2つのブロックの間に、合成樹脂フィルム5で気密に被覆した電気二重層コンデンサ6が挟まれて配置される。この電気二重層コンデンサ6は、アルミニウム製集電極と炭素電極とセパレータを、集電極/炭素電極/セパレータ/炭素電極/集電極の順序で積み重ね、電解液を含浸した構造を有している。上部金属ブロック7の上には、スラストベアリング8が設置され、このスラストベアリング8上に先端が当接するようにネジ9が強固なフレーム11に取り付けられている。

【0030】電気二重層コンデンサ6の集電極にリード線10を介して電源11から電圧が印加される。圧力センサーの出力は記録計12に供給され、記録される。

【0031】図3は、図2の装置を用いて測定した本発明の炭素材料を分極性電極として用いた電気二重層コンデンサに関する充電・放電特性と、膨張圧を示す図である。図3には、本発明の炭素材料を用いて作成された直径 $20\text{ mm}$ 、厚さ $0.5\text{ mm}$ の分極性電極を有する電気二重層コンデンサを組み立てた後に初めて行った $10\text{ mA}$ の定電流での繰り返し充放電の、1サイクル目と2サイクル目が示されている。膨張圧は、初期設定圧力から上昇し、放電開始時に最大となり、放電終了時まで降下を続けるが初期値までは復帰しないことを示している。

【0032】図4は、本発明の電気二重層コンデンサに対して充電及び完全放電を16回繰り返した際の端子間電圧の変化を示している。充電電圧は、充放電サイクル1から9までは定格電圧の $2.3\text{ V}$ 、充電サイクル10から15までは定格を超える $4\text{ V}$ 、充電サイクル16では $3.5\text{ V}$ である。図4には、充電サイクル1, 3, 10, 12, 16における結果のみが示されている。横軸が時間、縦軸が端子間電圧で充放電は定電流で行っているから、充放電曲線の勾配は静電容量に反比例している。

【0033】図4から分かるように、製造後初めて充電が行われる充放電サイクル1では、充電開始時は極端に小さな静電容量のために、端子間電圧が急激に直線的に上昇し、 $1.5\text{ V}$ 付近から急に端子間電圧の上昇が遅くなり、ここから静電容量が増加していることを示している。

【0034】この充放電サイクル1の充電期間の後半において増加した静電容量は、放電後も維持される。すなわち、充放電サイクル3では、充電時の端子間電圧の上昇速度が充放電サイクル1のほぼ半分となっている。これは、充放電サイクル3における静電容量が、充放電サイクル1における充電開始時に比べおよそ2倍になった



ことを示している。

【0035】充放電サイクル10以降、充電電圧は4Vに上げられた。充放電サイクル10では、端子間電圧は2.6Vまでは充放電サイクル3と同じ速度で上昇している。これは、端子間電圧2.6Vの時点まで静電容量が充放電サイクル3の時と同じ値であることを示している。ところが、端子間電圧が2.6Vあたりを過ぎると、端子間電圧の上昇速度が減少している。これは、この時点から静電容量が増大したことを示している。

【0036】この充電電圧を上げた充放電サイクル10における静電容量の増加は、完全放電後も維持される。すなわち、充放電サイクル12では、端子間電圧の上昇速度は充電当初から充放電サイクル3の場合よりも遅く、静電容量が充放電サイクル3の時よりも更に増加していることを示している。

【0037】この様にして増加した静電容量は、その後に充放電サイクル16のように充電電圧を3.5Vに下げても増加した状態を維持している。

【0038】一方、電極の膨張圧は、静電容量の増加にほぼ比例して充放電サイクルに同期して増減する。その振幅、すなわち最大圧力と最小圧力の差は炭素質材料と電解液の濃度、種類、充電状態等によって変化するが2~20kg/cm<sup>2</sup>程度の値を示す。

【0039】以上のことから、本発明の炭素材料を用いた電気二重層コンデンサは、黒鉛類似の微結晶炭素を有する電気二重層コンデンサ用炭素材料であって、その微結晶炭素の層間距離が0.365nm~0.385nmである炭素材料を用いて従来の電気二重層コンデンサと同様にして製造し、初期充電の際に電気二重層コンデンサとして使用する際の定格電圧よりも高い電圧を印加することによって、大きな静電容量を示す電気二重層コンデンサを得ることができる。

【0040】また、本発明の電気二重層コンデンサは、充電時の電気二重層コンデンサの容積の増加を抑制するために、電極に生じる膨張圧に抗する構造とすることが好ましいし、そのように容積の増加を抑制しても、静電容量の増加のメリットを享受できるという特徴を持っている。

【0041】図5は、単位電気二重層コンデンサを気密容器中に設けた本発明の電気二重層コンデンサの一例を説明する断面図である。

【0042】コンデンサ容器21内部には、前述したアルミニウム製集電極と炭素電極とセパレータを、集電極/炭素電極/セパレータ/炭素電極/集電極の順序で積み重ね、電解液を含浸した構造を持ち、合成樹脂フィルムで気密に封止された単位電気二重層コンデンサ6の多数を積層した電気二重層コンデンサ積層体22が收容されており、各電気二重層コンデンサは直列あるいは並列に接続されるよう電氣的結線がされている。

【0043】単位電気二重層コンデンサは、分極性電

極、集電極および電解液からなるコンデンサ要素を、少なくとも一層の合成樹脂フィルムあるいは合成樹脂フィルムと金属フィルムとの積層フィルムからなる袋状体に收容し、袋状体の内部を減圧して密封して袋状体とコンデンサ要素を密着したものからなることが好ましい。

【0044】また、単位電気二重層コンデンサは、分極性電極、集電極、セパレータおよび電解液からなるコンデンサ要素を、少なくとも一層の合成樹脂フィルムあるいは合成樹脂フィルムと金属フィルムとの積層フィルムからなり、コンデンサ要素收容室およびコンデンサ要素收容室と連通したトラップを有する袋状体内に以下のようにして収納した構造とすることができる。

【0045】(1)コンデンサ要素を袋状体に收容し、袋状体内を減圧脱気した後に、袋状体を封口し、コンデンサ要素に通電を行って充放電を行う。(2)トラップ内部の圧力よりも圧力が低い減圧室内においてトラップを冷却してトラップにコンデンサ要素からの発生物質を集める。(3)トラップとコンデンサ要素收容室の間を融着密封する。(4)トラップを切り離して単位電気二重層コンデンサを得る。

【0046】なお、上記(2)のステップにおいて、コンデンサ要素から発生したガスなどの物質及び余分の電解液を、トラップ内部に吸引ノズルを挿入して吸引し取り除くことも可能である。

【0047】以上のような処理により、初期充放電時に電気二重層コンデンサの各構成要素から発生する電気二重層コンデンサの特性にとって好ましくない物質をトラップに集めて除去することができる。その結果、特性の優れた単位電気二重層コンデンサを得ることができる。

【0048】コンデンサ容器21の底部には、内部と外部の圧力差に抗するように、凹面状底板23が設けられている。凹面状底板上には、多数收容されたコンデンサをそれぞれの膨張圧に抗して圧縮状態に保持するために、底部押板24が設けられている。また、電気二重層コンデンサの上部には、上部押板25が設けられている。底部押板及び上部押板には、剛性の大きな金属板を用いることが好ましい。

【0049】上部押板25上には、膨張圧に抗して電気二重層コンデンサの寸法の増加を制限する機能を有する加圧手段26が設けられている。

【0050】加圧手段26には、各種のものをを用いることができる。図5に示した加圧手段は、内部に高压流体(例えばガス)を封入したゴムなどの弾性体から形成され、注入口27から注入した高压流体によって、単位電気二重層コンデンサの膨張圧に抗して電気二重層コンデンサの寸法を制限する圧力を発生することができる。また、本実施例の電気二重層コンデンサでは、加圧手段に注入する流体の圧力を調整によって膨張圧に抗して電気二重層コンデンサの寸法の増加を制限する圧力を調整することが容易である。また、本発明の電気二重層コンデ

ンサにおいては、膨張圧は主として電圧印加方向に発生するので電圧印加方向以外に寸法制限構造体を設けなくても実用上は問題が生じない。

【0051】図5の電気二重層コンデンサでは、合成樹脂フィルムによって気密に保持された電気二重層コンデンサが、気密容器内に収納されているので、電気二重層コンデンサが外部の環境による悪影響を受ける可能性が小さい。

【0052】また、本発明の電気二重層コンデンサは、上下の押板によって常に加圧されているので、各電気二重層コンデンサの集電体と電極との導電接触を良好に維持することができるという特徴も有している。

【0053】コンデンサ容器内へ収容する電気二重層コンデンサは、外部において加圧した状態で、定格電圧よりも10ないし20%高い電圧で充電し、合成樹脂フィルムで形成した気密性の袋に設けた予備室に、電気二重層コンデンサから発生する気泡等を集めた後に予備室を分離する等の方法によって電気二重層コンデンサの初期充電時に発生する物質を分離した後に収容することが好ましい。

【0054】図6は、本発明の他の積層した電気二重層コンデンサの一実施例を説明する斜視図である。図6において、底部押板24と上部押板25の間には、電気二重層コンデンサ積層体22が収容されている。この底部押板24と上部押板25の間には、滑車28を介してワイヤー29が張架されている。そして、引張り部材30によって、各ワイヤーには所定のテンションが加えられている。その結果、電気二重層コンデンサ積層体22に所定の押圧力が印加される。

【0055】底部押板、上部押板には、軽量で剛性が大いなるアルミニウム合金等の金属材料を用いることが好ましく、またワイヤーには、ステンレス鋼製のものを用いることが好ましい。

【0056】例えば、電気二重層コンデンサの面積が $4\text{ cm}^2$ の場合には、 $2\text{ kg/cm}^2$ の圧力を印加するためには、押板に $88\text{ kgf}$ の荷重を加えるが必要となる。滑車の数を増加することによって、ワイヤーに加わるテンションを小さくすることが可能となる。

【0057】

【実施例】以下に、実施例を示し本発明を説明する。

【実施例1】石油コークスを不活性雰囲気中で $750^\circ\text{C}$ において2時間の熱処理を行い、これと重量比で2倍量の水酸化カリウムを混合し不活性雰囲気中で $800^\circ\text{C}$ の熱処理を行って炭素質材料を得た。不活性雰囲気中であらかじめ行った熱処理による炭素化の効果により賦活は充分に進行せず、得られた炭素質材料のBET比表面積は $300\text{ m}^2/\text{g}$ 程度にとどまった。この値は、電気二重層コンデンサで大静電容量密度を得る活性炭としては使用することができないものであった。この炭素質材料のX線回折結果は、図1においてCで示されているものであ

る。

【0058】このようにして得られた炭素質材料を $30\text{ }\mu\text{m}$ 程度の粒度に粉砕し、炭素質材料 $82\text{ mg}$ 、導電性補助剤としてカーボンブラック $9\text{ mg}$ 、および結着剤としてポリテトラフルオロエチレン粉末 $9\text{ mg}$ を混合して混練し、圧延により厚さ $0.5\text{ mm}$ のシートを作成した。このシートから直径 $20\text{ mm}$ の円盤状電極を複数切り出し、これを $10\text{ Torr}$ に減圧した真空デシゲータ中に配置し、 $120^\circ\text{C}$ において4時間乾燥する。

【0059】その後、低湿度に保ったグローブボックス内で圧縮状態で $100\text{ }\mu\text{m}$ 程度となるガラスセパレータを介して上記電極2枚を重ね、さらにその最外側を二枚のアルミニウム板製集電極で挟み電気二重層コンデンサ本体とする。

【0060】コンデンサ本体をOリングでシールしたアルミニウム製気密容器に入れ、テトラエチルアンモニウム・テトラフルオロボレーートの1モルを溶解したプロピレンカーボネートを電解液として充分含浸させて、試験用電気二重層コンデンサを得た。

【0061】得られた電気二重層コンデンサを $4\text{ V}$ まで1サイクルだけ充放電した。充電及び放電電流は $5\text{ mA}$ である。その後 $2.3\text{ V}$ で充放電して特性を測定した。充放電及び特性の測定は図2の装置を用いて行われた。その測定結果を表1に示す。

〔比較例1〕実施例1と同じ石油コークスを用い、実施例1と違って格別の熱処理をせず、重量比で1.7倍の水酸化カリウムを混合し窒素雰囲気中で $400^\circ\text{C}$ で1時間加熱後 $800^\circ\text{C}$ で2時間の賦活を行い炭素質材料(活性炭)を得た。この活性炭の比表面積は、 $2500\text{ m}^2/\text{g}$ であった。この値は、電気二重層コンデンサで大静電容量密度を得る活性炭として十分に使用することができるものである。この様にして得た活性炭を用いて、実施例1と同様に電気二重層コンデンサを作製し、作製した電気二重層コンデンサの特性を実施例1と同様に測定した。その結果を表1に示す。また、比較例1で用いた活性炭のX線回折結果を図1においてBで示す。

〔実施例2〕やしがらを炭化処理して得たやしがら炭に対して $1000^\circ\text{C}$ で水蒸気賦活を行い、炭素質材料を得た。賦活に当たっては、水蒸気の量を少量とすることにより、賦活が十分に行われなかった。この結果、比表面積 $400\text{ m}^2/\text{g}$ の電気二重層コンデンサ用電極材料の活性炭としては性能の不充分なものとなった。この炭素質材料を用い、実施例1と同様に電気二重層コンデンサを作製し、得られた電気二重層コンデンサの特性を測定した。その結果を表1に示す。また、実施例2で作成した活性炭のX線回折結果を図1においてDで示す。

〔比較例2〕やしがらを炭化処理して得たやしがら炭を $1000^\circ\text{C}$ で水蒸気賦活して比表面積約 $1600\text{ m}^2$ の活性炭を得た。この値は、電気二重層コンデンサで大静

電容量密度を得る活性炭として十分に使用することができるものである。この活性炭を用いて実施例1と同様に電気二重層コンデンサを作製し、得られた電気二重層コ  
[表1]

	静電容量密度 (F/m <sup>1</sup> )	膨張圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)
実施例1	28.5	7.5	300
比較例1	20.5	1.0以下	2500
実施例2	18.8	3.0	400
比較例2	13.4	1.0以下	1600

表1から、実施例の炭素質材料による電気二重層コンデンサは、従来の活性炭で製造された電気二重層コンデンサに比べていずれも40%以上の大きな静電容量密度が得られる点で優れている。またいずれも比較例に比べて大きな膨張圧力を示すものであった。また、比表面積は、電解液イオンが電極に進入する以前の状態で測定された値であるが、小さな比表面積の活性炭でも大きな静電容量が得られ、電気二重層コンデンサの静電容量が必ずしも電極材料の比表面積に依存しないことを示している。

#### 【0062】

【発明の効果】本発明の電気二重層コンデンサ用炭素質材料により、従来に比べ静電容量密度の大きな電気二重層コンデンサを得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】X線回折による炭素質材料の測定結果を説明する図である。

【図2】静電容量／膨張圧測定装置の一例を説明する図である。

ンデンサの特性を測定した。その結果を表1に示す。また、比較例2で作成した活性炭のX線回折結果を図1においてEで示す。

【図3】充電・放電特性及び同時に測定した膨張圧の変化を示す図である。

【図4】本発明の電気二重層コンデンサに対して種々の電圧で充放電を行った際の充放電特性の変化を示す図である。

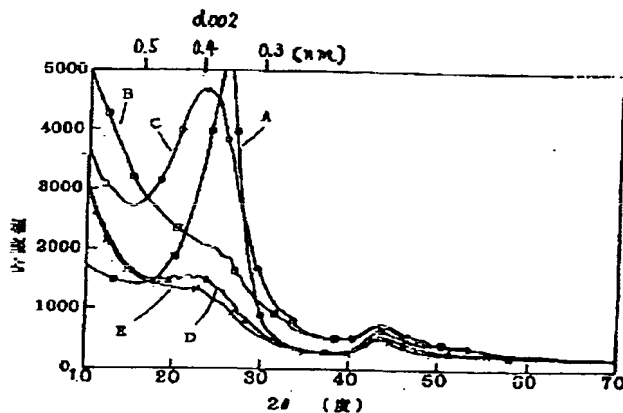
【図5】本発明の電気二重層コンデンサの一例を説明する断面図である。

【図6】本発明の他の電気二重層コンデンサの一実施例を説明する斜視図である。

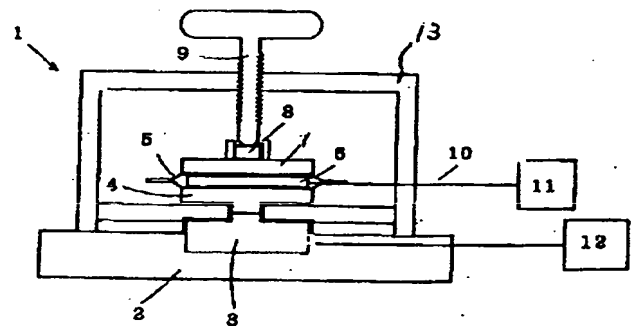
#### 【符号の説明】

1：膨張圧測定装置、2：基台、3：圧力センサー、4：下部金属ブロック、5：合成樹脂フィルム、6：電気二重層コンデンサ、7：上部金属ブロック、8：スラストベアリング、9：取り付けねじ、10：リード線、11：電源、12：記録計、21：コンデンサ容器、22：電気二重層コンデンサ積層体、23：凹面状底板、24：底部押板、25：上部押板、26：加圧手段、27：注入口、28：滑車、29：ワイヤー、30：引張り部材

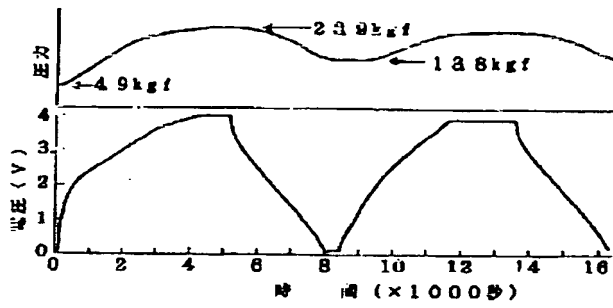
【図1】



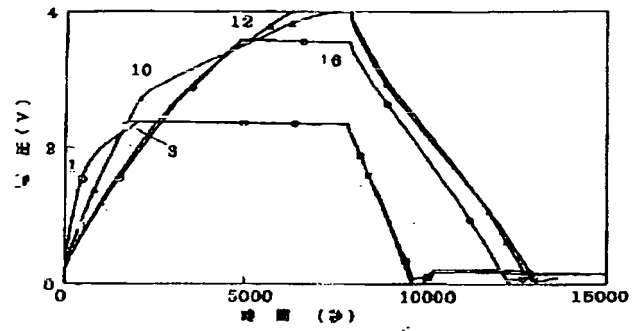
【図2】



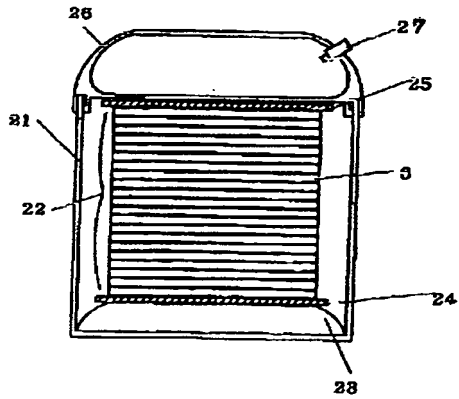
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

